Ueber einige neue Umwandlungen des Aethylendiamins

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Von

Elisabeth Peiser

aus Berlin

Tag der Promotion: 15. März 1919

93

Referenten: Prof. Dr. **Fischer**
Prof. Dr. **Gabriel**

Emil Ebering, Berlin NW 7, Mittelstraße 29

Meinen Eltern

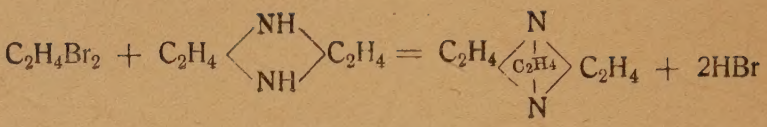
Einleitung

Die Einwirkung von Ammoniak auf die Halogenverbindungen des Aethylens wurde zuerst von Cloëz studiert. Er beobachtete die Entstehung von drei homologen Basen, die er als Monoamine $N(CH)H_2$, $N(C_2H_3)H_2$ und $N(C_3H_5)H_2$ ansprach und Formyliak, Acetyliak und Propyliak nannte.[1] Fast gleichzeitig mit Cloëz beschäftigte sich Natanson mit demselben Gegenstande. Er bezeichnete die erhaltenen Basen mit Formylamin, Acetylamin und Propionylamin; ihre Konstitution untersuchte er jedoch nicht..[2] A. W. Hofmann zeigte in seinen ausführlichen Arbeiten, daß Cloëz' Auffassung über die sich zwischen den Aethylenhalogeniden und Ammoniak abspielenden Vorgänge irrig ist.[3] Er bewies, daß 1 Molekül Aethylenbromid auf 2 Moleküle Ammoniak einwirkt — und nicht, wie Cloëz annahm, auf nur 1 — unter Bildung eines Diamins, für welches er die Bezeichnung Aethylendiamin einführte. Ferner fand er bei der in Rede stehenden Umsetzung als Produkte sekundärer Reaktion das Diäthylendiamin und das Triäthylendiamin:

$$C_2H_4Br_2 + 2NH_3 = C_2H_4\begin{<}{NH_2}{NH_2}\end{} + 2HBr$$

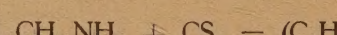
$$C_2H_4Br_2 + C_2H_4\begin{<}{NH_2}{NH_2}\end{} = C_2H_4\begin{<}{NH}{NH}\end{>}C_2H_4 + 2HBr$$

1. Jahresber. über. d. Fortschr. d. Chem. 1853, S. 468; 1858, S. 344.
2. Annalen d. Chem. 92, S. 49; 98, S. 291.
3. Jahresber. üb. d. Fortschr. d. Chem. 1858, S. 343, Comptes rendus 46, S. 253; 49, S. 781.

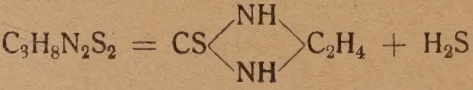


Gegen Cloëz' Formeln sprechen nach Hofmann die hohen Siedepunkte dieser drei Basen, sowie die Siedepunktsdifferenzen, die nahezu doppelt so groß sind, als sie nach den Formeln von Cloëz zu erwarten gewesen wären. Auch stimmen die Analysenresultate beider Forscher besser mit der Anschauung von Hofmann überein.

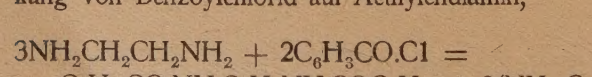
Hofmann hat nicht nur die Konstitution des Aethylendiamins und der anderen hier erwähnten Basen eindeutig bestimmt, sondern sich mit dem Studium des Aethylendiamins und weiter auch des Diäthylendiamins näher befaßt. Zunächst untersuchte er die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Aethylendiamin.[4] Durch Mischen beider Verbindungen erhielt er ein Additionsprodukt, das er Aethylendiaminsulfokarbonat nannte:



und gelangte von diesem durch Abspaltung von einem Molekül Schwefelwasserstoff zum Aethylensulfoharnstoff

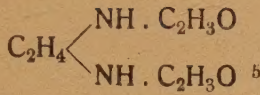


Ferner stellte Hofmann einige Acidylverbindungen des Aethylendiamins dar, das Dibenzoyläthylendiamin durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Aethylendiamin,



4. Ber. d. d. chem. Ges. 5, S. 240.

das Diacetyläthylendiamin



beim Eintragen von Essigsäureanhydrid in Aethylendiaminhydrat und das Diformyläthylendiamin durch Behandlung von Aethylendiamin mit Chloral.[6]

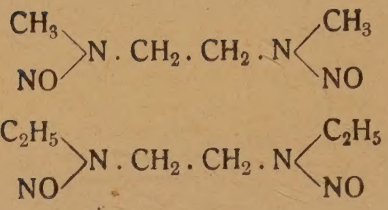
$$NH_2.C_2H_4.NH_2 + 2(C.Cl_3.CHO) = (CHO)NH.C_2H_4NH(CHO) + 2CH.Cl_3$$

Den breitesten Raum in der Literatur des Aethylendiamins nehmen die Versuche ein, dasselbe zu alkylieren. Durch Einwirkung von Jodäthyl und Silberoxyd auf Aethylendiamin erhielt Hofmann einige äthylierte Basen.[7] Behandelte er das Aethylendiamin mit Jodmethyl, so entstand in Analogie zum Ammoniak das Jodhydrat des Hexamethyläthylendiammoniums.

Um das symmetrische Dimethyläthylendiamin[8] zu erhalten, wandte Paul Schneider die Methode von Hinsberg zur Darstellung sekundärer Amine mittels der Benzolsulfonverbindung an. Durch Lösen von Aethylendibenzolsulfamid in Natronlauge und Kochen der Lösung mit Jodmethyl am Rückflußkühler stellte er das Dimethyläthylendibenzolsulfamid dar und führte dieses durch Abspaltung von Benzolsulfonsäure in das s. Dimethyläthylendiamin über. Auf analoge Weise gelangte Schneider zum symmetrischen Diäthyläthylendiamin. Die salzsauren Salze beider Verbindungen wandelte er durch Behandlung mit Natriumnitrit bei Gegenwart von freier Salzsäure in die entsprechenden Nitrosamine um:

---

5. Ber. d. d. chem. Ges. 21, S. 2332.
6. Ber. d. d. chem. Ges. 5, S. 240.
7. Jahresber. üb. d. Fortschr. d. Chemie 1859, S. 386.
8. Annalen d. Chemie 265, S. 178.



Das unsymmetrische oder α-Diäthyläthylendiamin erhielt Ristenpaart[9] aus Bromäthylphtalimid und Diäthylamin durch Erhitzen im Rohr auf 100° und Abspalten der Phtalsäure aus dem primär entstehenden Diäthylamidoäthylphtalimid mit 20%iger Salzsäure.

Das Tetramethyläthylendiaminchlorhydrat[10] gewannen Freund und Michaelis, indem sie reines Dimethylamin in absolut alkoholischer Lösung mit einem Molekül Aethylenbromid im Schießrohr auf 100° erhitzten, die mit absolutem Alkohol ausgekochte Kristallmasse mit Kalilauge destillierten und das Amin in verdünnter Salzsäure auffingen. Es ist identisch mit dem von denselben Forschern durch Einwirkung von Kalilauge auf Thebainmethyljodid erhaltenen Spaltungsprodukte.

Einige weitere alkylierte Derivate des Aethylendiamins stellten Knorr und Brownsdon[11] dar, und zwar das Monoäthanoläthylendiamin

$$NH_2CH_2CH_2NH.CH_2\ CH_2OH$$

und das Tetraäthanoläthylendiamin

$$(HO.CH_2CH_2)_2N.CH_2CH_2N\,(CH_2CH_2OH)$$

durch Vermischen von Aethylendiaminhydrat mit Aethylenoxyd.

Franchimont und Klobbie[12] versuchten das Aethylen-

9. Ber. d. d. chem. Ges. 29,3 S. 2526.
10. Ber. d. d. chem. Ges. 30, S. 1385.
11. Chem. Zentralblatt 1903, I. S. 403.
12. Recueil du trav. chim. 7, S. 17, S. 244.

diamin zu nitrieren, und zwar nicht auf direktem, sondern auf indirektem Wege. Durch Kochen von einem Teile Dinitroäthylenharnstoff, den sie beim Auflösen von einem Teile Aethylenharnstoff in fünf Teilen höchstkonzentrierter Salpetersäure erhalten hatten, mit 25 Teilen Wasser gelangten sie zum Aethylendinitrodiamin

$$C_2H_4(NH.NO_2)_2$$

und führten das letztere durch Methylierung in das Aethylenmethyl- und das Aethylendimethyldinitrodiamin[13] über.

Zwei Halogenstickstoffderivate des Aethylendiamins gewann Frederick Daniel Chattaway,[14] und zwar das Aethylentetrachlordiamin und das Aethylentetrabromdiamin durch Einwirkung von überschüssiger gekühlter Chlorkalklösung resp. unterbromiger Säure auf Aethylendiamin in 50%iger Lösung.

Hofmann hatte, wie schon erwähnt, einige Acidylverbindungen des Aethylendiamins dargestellt und aus diesen dann sogenannte Anhydrobasen gewonnen, die der Glyoxalinreihe angehören. Auch andere Forscher haben sich mit der Untersuchung der Art der Einwirkung von Säuren und ferner von Aldehyden, Orthodiketonen und Ketonsäuren auf Aethylendiamin beschäftigt und ähnliche Kondensationsprodukte aufgefunden, wie sie bei den aromatischen Diaminen schon vorher bekannt geworden waren. So untersuchte Masur die Produkte, die bei der Behandlung des Aethylendiamins mit aromatischen Aldehyden[15] entstehen, und zwar mit Benzaldehyd, Cuminol, Zimtaldehyd, Salicylaldehyd und Anisaldehyd. Von Ketonen ließ Masur das Acetophenon und das Phenymethylketon auf Aethylendiamin einwirken, von Diketonen das Benzil, von Estern der Ketonsäuren den Acetessigester und ferner auch das Phenanthrenchinon.

---

13. Recueil du trav. chim. 7, S. 347.
14. Chem. Zentralblatt 1905 S. 1507.
15. Ber. d. d. chem. Ges. 19, S. 112.

Mit aliphatischen Aldehyden verknüpfte Kolda das Aethylendiamin und erhielt auf diese Weise das Acetaldehydderivat[16] $CH_3CH(OH)CH_2.CH:NCH_2.CH_2.N:CH.CH_3$, das Isobutylaldehydderivat[17] $(CH_3)_2CH.CH:NCH_2CH_2N:CH.CH(CH_3)_2$, das Isovaleraldehydderivat[18] $(CH)_3)_2CHCH_2.CH:N.CH_2CH_2N:CH$ $CH_2.CH(CH_3)_2$ und das Glyoxalderivat[19]

$$\begin{matrix} CH:N.CH_2.CH_2.NH \\ \\ CH:N.CH_2.CH_2.NH \end{matrix} \Big\rangle CH.CHO$$

Den Aethylendiaminphenylharnstoff[20] gewannen Loewy und Neuberg, indem sie Phenylisocyanat auf das Chlorhydrat des Aethylendiamins einwirken ließen.

Einige kompliziertere Derivate des Aethylendiamins sind von Levy und Witte, Dittler, Zincke und Würker dargestellt worden, indem sie die Base oder ihr salzsaures Salz mit s. Tetrachlordiacetyl,[21] Dicyandiamid[22] und Dinitropyridiniumchlorid[23] reagieren ließen.

Auch anorganische Verbindungen hat man auf Aethylendiamin einwirken lassen. So stellten Michaelis und Graentz das Thionyläthylendiamin[24] dar:

$$3C_2H_4(NH_2)_2 + 2SO.Cl_2 = C_2H_4(NSO_2)_2 + 2C_2H_4(NH_2)_2.2HCl,$$

16. M. 19, 617.
17. M. 19, 610.
18. M. 19, 615.
19. M. 19, 623.
20. Chem. Zentralblatt 1905, I, S. 274.
21. Annalen d. Chem. 254, S. 94.
22. Chem. Zentralblatt 98, II, S. 1255.
23. Chem. Zentralblatt 1905, II, S. 1435.
24. Ber. d. d. chem. Ges. 30, S. 1009.

indem sie Aethylendiamin in trockenem Aether suspendierten und unter guter Kühlung und fortwährendem Umschütteln Thionylchlorid tropfenweise hinzufügten. Zu einem anderen Produkte gelangten sie, als sie eine Suspension von Aethylendiamin in trockenem Aether mit Schwefligsäureanhydrid behandelten. Vorübergehend entsteht dabei die Aethylendithionaminsäure, die aber rasch SO_2 verliert, um in die beständigere Verbindung, die Aethylenthionaminsäure, überzugehen,

$$\begin{matrix} CH_2NH_3 \\ \cdot \quad \diagdown \\ CH_2NH \cdot SO_2, \end{matrix}$$

die man als inneres Salz dieser Säure auffassen kann. Während das Thionyläthylendiamin eine symmetrische Verbindung ist, d. h. eine solche, bei der die Substitution an den beiden Amidogruppen des ursprünglichen Aethylendiamins in gleicher Weise eingetreten ist, ist die Aethylenthionaminsäure eine unsymmetrische Verbindung.

Aehnlich zusammengesetzt wie die Aethylenthionaminsäure ist die Aminoäthylsulfaminsäure

$$NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_3H = \begin{matrix} CH_2NH_3 \\ \cdot \quad \diagdown \\ CH_2NH \quad \diagup \end{matrix} SO_3,$$

die von W. Traube und Vockerodt dargestellt und als Aethylendiaminsulfosäure[25] bezeichnet wurde. Sie ist wohl ebenfalls ein inneres Salz und unterscheidet sich von der eben besprochenen Aethylenthionaminsäure nur dadurch, daß das Schwefelatom ein Sauerstoffatom mehr gebunden hält.

W. Traube und Vockerodt hatten die Sulfonierung des Aethylendiamins ausgeführt, indem sie vollkommen wasser-

25. Ber. d. d. chem. Ges. 47,1 S. 938.

freies Aethylendiamin mit Schwefeltrioxyd behandelten. Auch in wasserfreies Hydrazin hatten sie auf diese Weise eine Sulfogruppe eingeführt. Die Methode ist aber nicht geeignet, größere Mengen der Aminoäthylsulfaminsäure zu gewinnen, da sie sehr zeitraubend ist und schlechte Ausbeuten liefert. Ich habe versucht, eine bessere und ergiebigere Methode zur Darstellung der Aminoäthylsulfaminsäure auszuarbeiten, und zwar im Anschlusse an die Arbeiten von E. von Drathen.[26] Von Drathen hatte gefunden, daß fluorsulfonsaure Salze, welche bekanntlich ziemlich beständig auch gegen Wasser sind, beim Erhitzen mit wässerigen Lösungen von Hydrazin das Fluor gegen den Hydrazinrest austauschen, wobei dann Hydrazinsulfosäure resp. deren Salze entstehen. Diese Verbindungen können nach der letzteren Methode viel rascher und in größerer Menge dargestellt werden, als nach der von Vockerodt angegebenen — die in der Einwirkung von SO_3 auf wasserfreies Hydrazin besteht.

Wie ich nun gefunden habe, verläuft die Umsetzung von Ammoniumfluorsulfonat mit Aethylendiaminhydrat ganz analog derjenigen mit Hydrazin. Die Reaktion entspricht fast vollständig den Gleichungen:

$$\text{I. } NH_4F.SO_3 + NH_2(CH_2)_2NH_2 = NH_2(CH_2)_2NH_2.HSO_3F + NH_3$$

$$\text{II. } NH_2(CH_2)_2NH_2.HSO_3F + NH_2(CH_2)_2NH_2 = NH_2.CH_2.CH_2.NH_2.HF + NH_2.CH_2.CH_2.NHSO_3H,$$

indem zunächst das Ammoniumfluorsulfonat unter Entwicklung gasförmigen Ammoniaks in Aethylendiaminfluorsulfonat übergeht. Letzteres Salz reagiert dann mit Aethylendiamin unter Entstehung der Aminoäthylsulfaminsäure und des fluorwasserstoffsauren Salzes des Aethylendiamins. Das für die Versuche erforderliche Ammoniumfluorsulfonat wurde aus praktischen Gründen, die später an-

26. Inaug. Diss. Berlin 1918.

gegeben werden, nicht in festem Zustande gewonnen, sondern es wurde seine leichter darzustellende wässerige Lösung mit dem Aethylendiaminhydrat zusammengebracht. Nur ein geringer Teil des Ammoniumfluorsulfonats geht dabei infolge hydrolytischer Spaltung und daher unter Bildung von Flußsäure und Schwefelsäure der Reaktion verloren. Diese Nebenprodukte sind aber durch Behandeln der Lösung mit Bariumhydroxyd leicht zu entfernen. So wurde es möglich, nach dem Vertreiben des überschüssigen Aethylendiamins eine fast reine Lösung der Aminoäthylsulfaminsäure zu erhalten, aus der sich beim Erkalten die Säure kristallinisch ausschied.

Nachdem es auf diese Weise geglückt war, die Aminoäthylsulfaminsäure in bequemer Weise und in großer Menge darzustellen, habe ich auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Traube ihre eingehende Untersuchung unternommen. Es gelang leicht, in die Verbindung eine Nitrosogruppe einzuführen, und zwar durch Behandlung derselben mit freier salpetriger Säure. Natriumnitrit allein bewirkt nicht die Umsetzung, da die Aminoäthylsulfaminsäure wie ein inneres Salz reagiert und nicht imstande ist, die Nitrite zu zersetzen.

Die Aminoäthylsulfnitrosaminsäure verhält sich ähnlich wie die von Paal dargestellten einfachen Alkylsulfnitrosaminsäuren,[27] wie z. B. die Benzylsulfnitrosaminsäure. Diese Säure, resp. ihre Salze, zeigt nach Paal vielfach die Reaktionen eines Diazokörpers, und zwar wird beim Kochen mit Wasser die ursprüngliche Sulfnitrosaminsäuregruppe unter Abspaltung von Schwefelsäure und Ausscheidung des gesamten Stickstoffs durch die Hydroxylgruppe ersetzt. Kocht man die Benzylsulfnitrosaminsäure mit Alkohol oder mit Jodwasserstoffsäure, so entsteht der Benzyläthyläther resp. Benzyljodid.

$$\text{I. } C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N\begin{cases} SO_3H \\ NO \end{cases} + H_2O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH + KH \cdot SO_4 + N_2$$

27. Ber. d. d. chem. Ges. 30,1 S. 870.

II. $C_6H_5 . CH_2 . N \begin{cases} SO_3H \\ NO \end{cases} + C_2H_5OH = C_6H_5 . CH_2 . O . C_2H_5 + KH . SO_4 + N_2$

III. $C_6H_5 . CH_2 . N \begin{cases} SO_3H \\ NO \end{cases} + HJ = C_6C_5 . CH_2 . J + N_2 + KH . SO_4$

Das Gleiche glit für die Aminoäthylsulfnitrosaminsäure. Die substituierte Amidogruppe kann ausgetauscht werden gegen Hydroxyl, Aethoxyl und Halogen, und man erhält auf diese Weise, indem die andere freie Amidogruppe intakt bleibt, das Oxäthylamin, den Aminoäthyläther und die halogenisierten Aethylamine. Durch diese Methode, d. h. den Umweg über die Monosulfonsäure, ist es unter anderem also möglich, dieUmsetzung desAethylendiamins mit salpetriger Säure auf nur eine Amidogruppe zu beschränken, während bekanntlich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Aethylendiamin selbst Glykol entsteht, indem beide Amidogruppen angegriffen werden.

Der Aminoäthylalkohol wurde zuerst von Wurtz dargestellt[28] durch Umsetzung von Aethylenoxyd mit Ammoniak

$$C_2H_4O + NH_3 = C_2H_4O.NH_3,$$

sowie sein salzsaures Salz durch Behandlung von Glykolchlorhydrin mit Ammoniak

$$C_2H_5C10 + NH_3 = C_2H_4.O.NH_3.HCl.$$

Von Salzen analysierte Wurtz außer dem Chlorhydrat nur das Chloroplatinat.

Gabriel gewann drei Salze des Aethanolamins,[29] und zwar das Pikrat, Chloroaurat und das Bromhydrat durch Spaltung des Bromäthylphtalimids durch Schwefelsäure und nachherige Behandlung des Spaltproduktes mit den entsprechenden Säuren. Zum

28. Annalen d. Chemie 121, S. 266.

29. Ber. d. d. chem. Ges. 21, S. 569.

Nitrat gelangte er erstens durch Einwirkung von Silbernitrat auf

$$CH_2Br \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HBr + 2AgNO_3 + H_2O = CH_2 \cdot OH \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HNO_3 + 2AgBr + HNO_3$$

Bromäthylaminbromhydrat[29] und ferner von Salpetersäure auf Vinylamin.[30]

$$\begin{matrix} CH \cdot NH_2 \\ | \\ CH \end{matrix} + H \cdot NO_3 + H_2O = \begin{matrix} NH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ CH \cdot OH \cdot HNO_3. \end{matrix}$$

Diese Art der Darstellung des Nitrats des Oxäthylamins beruht auf der Anlagerung der Elemente des Wassers und der Salpetersäure an Vinylamin.

Knorr hatte, ähnlich wie Wurtz, das Oxäthylamin erhalten durch Eintragen von Aethylenoxyd in überschüssiges starkes Ammoniak unter Kühlung.[31] Durch fraktionierte Destillation des Reaktionsproduktes gelang es ihm ohne besondere Mühe, das Aethanolamin in reinem Zustande zu gewinnen. Als ein besonders charakteristisches Salz der Base beschrieb er deren Pikrolonat. Ferner stellte er das Benzoylderivat dar.

Ich hatte, wie schon erwähnt, das Oxäthylamin in wässeriger Lösung erhalten durch Kochen der Aminoäthylsulfnitrosaminsäure mit Wasser. Zur Identifizierung stellte ich zwei bekannte Salze dar, und zwar das Pikrat und das eben angeführte Pikrolonat. Sie zeigten die in der Literatur beschriebenen Eigenschaften, insbesondere die von Gabriel und Knorr angegebenen Schmelzpunkte.

Durch Kochen der Aminoäthylsulfnitrosaminsäure mit absolutem Alkohol erhielt ich den Aminoäthyläther.

$$NH_2.CH_2.CH_2.N.NO.SO_3H + C_2H_5.OH = NH_2.CH_2.CH_2.O.C_2H_5 + H_2SO_4,$$

30. Ber. d. d. chem. Ges. 21, S. 2668.

31. Ber. d. d. chem. Ges. 30,1, S. 910.

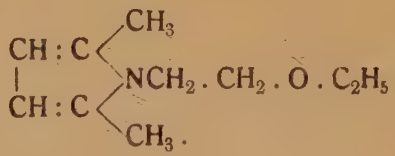
32. Ber. d. d. chem. Ges. 37, S. 3506; 38, S. 3129.

den ich einmal in der Form des Pikrolonats und dann des Phenylthioharnstoffs isolierte und analysierte.

Knorr hatte den Aminoäthyläther[32] schon früher gewonnen durch Erhitzen im Einschlußrohr von β-Chloräthylaminchlorhydrat oder β-Bromäthylaminbromhydrat mit einer Lösung von Natrium in absolutem Alkohol.

$$NH_2CH_2.CH_2.Br + NaO.C_2H_5 = NH_2.CH_2.CH_2.O.C_2H_5 + NaBr.$$

Außer der freien Base hatte Knorr das Pikrat, Pikrolonat, Chloroplatinat, Aurat dargestellt und den Harnstoff, Phenylharnstoff, Phenylthioharnstoff, sowie ferner das Anhydrid des Aethers mit Acetylaceton und eine Verbindung, die er Aminoäthyläther des 1-Oxäthyl-2.5-Dimethylpyrrols

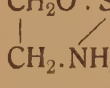


nannte.

Wir mir die Zersetzung der Aminoäthylsulfnitrosaminsäure mit absolutem Alkohol den Aminoäthyläther geliefert hatte, konnte ich durch Behandlung der Säure mit anderen Alkoholen, dessen bisher noch unbekannte Homologe darstellen, wie den Aminomethyläthyläther und den Aminopropyläthyläther. Die erstere Base gewann ich als solche in reinem Zustande und analysierte sie sowohl in dieser Form wie auch in Gestalt einiger ihrer Salze. Von ihren Derivaten wurden der Harnstoff, der Phenylharnstoff und der Phenylthioharnstoff erhalten. Den Aminopropyläthyläther stellte ich dar und analysierte ihn als Pikrolonat und als Phenylthioharnstoff. Den Harnstoff und Phenylharnstoff des Amidopropyläthyläthers erhielt ich nur als Syrup. Diese Tatsache erklärt sich dadurch, daß die Salze und Derivate dieser Aetherbasen, soweit ich sie untersuchte,

mit steigender Anzahl der Kohlenstoffatome einen niedrigeren Schmelzpunkt zeigen und daher bedeutend schwieriger zur Kristallisation zu bringen sind. So kristallisierte z. B., wie Knorr angab, der Harnstoff des Aminoäthyläthers beim Anreiben des Syrups mit Aether nur bei Kühlung mit Kältemischung, der Harnstoff des Aminomethyläthyläthers erstarrte dagegen schon bei Zimmertemperatur, während der Harnstoff des Aminopropyläthyläthers auch durch Kühlung mit Kältemischung nicht zur Kristallisation zu bringen war. Der Phenylharnstoff kristallisierte nach dem Verdampfen des Wassers in der Kälte aus, um bei Zimmertemperatur wieder zu schmelzen.

Ebenso wie ich durch Zersetzung der Aminoäthylsulfnitrosaminsäure mit Alkohol die rein aliphatischen Aminoäther erhalten hatte, hoffte ich durch Behandlung der Säure mit Phenol zum Aminophenyläthyläther zu gelangen. Die Reaktion verlief aber insofern ganz anders, als die Phenylgruppe sich nicht mit dem Rest der Aminoäthylsulfnitrosaminsäure vereinigte. Das Reaktionsprodukt wurde als die schon von Gabriel dargestellte β-Amidoäthylschwefelsäure erkannt.



Um den Verlauf dieser überraschenden Reaktion zu erklären, muß man die Annahme machen, daß, ähnlich wie bei der Zersetzung mit Wasser, unter Stickstoffentwicklung und Abspaltung der Sulfogruppe Aminoäthylalkohol entsteht, indem die Hydroxylgruppe an die Stelle der Sulfnitrosaminsäuregruppe tritt. Diese Umsetzung ist aber nur eine vorübergehende; durch Einwirkung der gleichzeitig entstehenden Schwefelsäure auf das Oxäthylamin kann sich dann die Amidoäthylschwefelsäure bilden. Welche Rolle das Phenol bei dieser unerwarteten Reaktion spielt, ist nicht aufgeklärt.

Gabriel hatte die β-Amidoäthylschwefelsäure dargestellt

erstens durch Behandlung von Vinylamin mit Schwefelsäure[33]

$$\begin{matrix} CH_2 \\ : \\ CH \,.\, NH_2 \end{matrix} + O \,.\, SO_3H = \begin{matrix} CH_2 \,.\, O \,.\, SO_3H \\ . \\ CH_2 \,.\, NH_2 \end{matrix}$$

und zweitens durch Behandlung von Bromäthylaminbromhydrat mit Silbersulfat[34]

$$HBr.NH_2.C_2H_4.Br + Ag_2SO_4 = NH_2.C_2H_4.O.SO_3H + 2AgBr.$$

Wie schon erwähnt, führte die Zersetzung der Aminoäthylsulfnitrosaminsäure mit konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren zu den halogenisierten Aethylaminen. Von diesen sind durch Gabriel das Chloräthylamin, das Bromäthylamin und das Jodäthylamin bekannt geworden, und zwar in Form einiger Salze. Ihre halogenwasserstoffsauren Salze stellte er dar durch Eindampfen von Vinylaminlösung mit überschüssiger starker Halogenwasserstoffsäure auf dem Waserbade.[35] Das salzsaure Chloräthylamin erhielt er ferner auch beim Erhitzen von Oxäthylphtalimid[36]

$$C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ \diagup\diagdown \\ CO \end{matrix} N \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, CH + 2HCl + H_2O$$

$$= CH_2 \,.\, Cl \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, NH_2HCl + C_6H_4(COOH)_2$$

oder β-Chloräthylphtalimid mit rauchender Salzsäure[37] und das β-Bromäthylaminbromhydrat durch Erhitzen von Bromäthylphtalimid mit Bromwasserstoffsäure.[38] Ganz rein hatte Gabriel das

33. Ber. d. d. chem. Ges. 21,1 S. 1056.
34. Ber. d. d. chem. Ges. 21,2 S. 2666.
35. Berl. d. d. chem. Ges. 21,1 S. 1053.
36. Ber. d. d. chem. Ges. 21, S. 573.
37. Ber. d. d. chem. Ges. 24, S. 2626.
38. Ber. d. d. chem. Ges. 21, S. 566.

Bromäthylaminbromhydrat gewonnen, indem er Amidoäthylalkohol unter Eiskühlung in rauchende Bromwasserstoffsäure tropfen ließ, die Lösung bei 0° mit Bromwasserstoff sättigte und dann im Rohr eine Stunde auf 170° erhitzte.[39] Von Salzen dieser halogenisierten Aethylamine analysierte er das β-Chloräthylaminpikrat

$$CH_2.ClCH_2.NH_2.C_6H_5.N_3O_7 + \tfrac{1}{2}H_2O,$$

das β-Bromäthylamin-bromhydrat und -pikrat und das Jodäthylamin-jodhydrat und -pikrat; aber die wasserfreien Basen im freien Zustande wurden nicht dargestellt, und zwar deshalb, weil sie, wenn sie durch Alkalien aus ihren Salzen freigemacht werden, sich sehr leicht unter Abspaltung des Halogens zersetzen.

Zu den Salzen der Chloräthylamin- und Bromäthylaminbase gelangte ich nun ebenfalls, und zwar durch Zersetzung der Aminoäthylsulfnitrosaminsäure mit konzentrierter Chlor- resp. Bromwasserstoffsäure. Wie bei der Behandlung mit Wasser oder Alkohol trat auch hier Abspaltung des Stickstoffs und der Sulfogruppe ein:

$$2NH_2.CH_2CH_2.N.NO.SO_3H + 2HCl = (CH_2.Cl.CH_2.NH_2)_2H_2SO_4 + H_2SO_4.$$

Durch einfaches Eindampfen der Lösung erhielt ich im Falle des Chloräthylamins das Sulfat der Base in gut kristallisiertem Zustande, das auch analysiert werden konnte. Vom Bromäthylamin analysierte ich das Pikrat.

Das Fluoräthylamin $CH_2F.CH_2.NH_2$ oder dessen Salze sind bisher noch nicht beschrieben worden. Durch Zersetzen der Aminoäthylsulfnitrosaminsäure mit Flußsäure gewann ich die Base ohne Schwierigkeit, womit die in unseren Kenntnissen über die normalen monohalogenisierten Substitutionsprodukte des Aethylamins vorhandene Lücke ausgefüllt ist. Fluorreichere Alkylamine sind von Swarts dargestellt worden,[40] und zwar das Difluor-

---

39. Chem. Zentralblatt 17,II, S. 296.

40. Chem. Zentralblatt 1904, III, S. 944.

äthylamin, das Tetrafluordiäthylamin und das Tetrafluortriäthylamin[41] durch Erhitzen von Bromdifluoräthan $CH.F_2.CH_2Br$ im Rohr mit alkoholischem Ammoniak.

Zur Darstellung des Monofluoräthylamins zersetzte ich die Aminoäthylsulfnitrosaminsäure mit 40% iger Flußsäure in der Kälte in einer Platin- oder Wachsschale. Da das Fluor im Fluoräthylamin viel fester gebunden ist als das Halogen im Chloräthylamin oder Bromäthylamin, so konnte aus dem Reaktionsprodukt die Base durch Alkali in Freiheit gesetzt und mit Wasserdampf übergetrieben werden, ohne daß Zersetzung eintrat. Aus der Lösung der freien Base konnten verschiedene Salze ohne Schwierigkeit gewonnen werden. So stellte ich das Chlorhydrat, Bromhydrat, Nitrat und Pikrolonat dar. Bis auf das letztere sind die Salze alle hygroskopisch, kristallisieren aber meistens gut. Derivate, z. B. die Harnstoffderivate, waren nicht in kristallinischem Zustande zu erhalten. Was das Fluoräthylamin von der Chlor- und Brombase unterscheidet, ist, wie bereits erwähnt, seine große Beständigkeit gegenüber Alkalien und seine Flüchtigkeit. Denn während nach G a b r i e l aus dem Bromhydrat des Bromäthylamins beim Behandeln mit Kali und Wasserdampf nur Spuren, aus dem Chlorhydrat des Chloräthylamins aber gewisse Mengen übergehen, verläuft die Reaktion beim Fluoräthylamin quantitativ.

Schwierig gestaltete sich die Fluorbestimmung, da die hierfür ausgearbeiteten Verfahren versagten. So ist die Zersetzung der Salze mit Kalk oder die Verbrennung mit Soda im Silberrohr nicht anzuwenden, und auch die Versuche, die Substanz mit Natriumhydroxyd oder Soda und Salpeter oder Kaliumchlorat zu schmelzen, scheiterten, und zwar weil die Base durch die bei diesen Methoden angewandten alkalischen Substanzen eher ausgetrieben wird als die Oxydation eintritt. Auch die Abspaltung von Flußsäure aus den Salzen mittels rauchender Salpetersäure im Schießrohr führte zu keinem Ergebnis, da mir kein Platinrohr zur Verfügung stand. Die

41. Chem. Zentralblatt 1904, II, S. 1377.

Resultate, die ich bei der im Glasrohr ausgeführten Analyse erhielt, ergaben nur ungefähr die Hälfte des theoretischen Wertes. Wahrscheinlich blieb ein Teil des Fluors mit den basischen Bestandteilen der Substanz des Glases fest verbunden. Es wurde auch versucht, die Fluorverbindung mit konzentrierter Schwefelsäure bei Gegenwart von Glaspulver zu zersetzen, das sich entwickelnde Siliciumtetrafluorid in Ammoniakwasser aufzufangen, um dann, nach Entfernung der Kieselsäure, das Fluor als Fluorcalcium bestimmen zu können. Aber die Oxydation verlief nicht quantitativ. Auch Zugabe von Salpetersäure änderte so gut wie nichts an dem Ergebnis. Ein befriedigendes Resultat erhielt ich aber, als ich die Methode der Elementaranalyse auf nassem Wege von Messinger für die Bestimmung des Fluors im Fluoräthylaminbromhydrat nutzbar machte. Wurde das letztere mit Chromsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure in einem Glasgefäß behandelt, so entwich, indem die Base zu Kohlensäure, Wasser und Stickstoff oxydiert wurde, das in ihr enthaltene Fluor quantitativ als Siliciumtetrafluorid, welches in Ammoniak aufgefangen werden konnte. In dieser Lösung konnte das Fluor nach den üblichen Methoden bestimmt werden.

Zum Schluß erwähne ich noch Versuche, die ich über die Reduktion der Aminoäthylsulfnitrosaminsäure angestellt habe. Es war zu erwarten, daß das Aminoäthylhydrazin entstehen würde. Ich erhielt auch eine Fehlingsche Lösung stark reduzierende Flüssigkeit, die aber bei den Versuchen, die in ihr enthaltenen Basen nach dem Uebersättigen mit Alkalien abzudestillieren, ihre Reduktionskraft zum größten Teile einbüßte.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Ausgangsmaterials: der Aminoäthylsulfaminsäure

$$NH_2CH_2CH_2 . NH . SO_3H.$$

Wie in der Einleitung erwähnt worden war, hatte es sich herausgestellt, daß es nicht nötig ist, das zur Sulfonierung des Aethylendiamins erforderliche Ammoniumfluorsulfonat zu isolieren. Vielmehr wurde letzteres Salz in wässeriger Lösung mit Aethylendiaminlösung zusammengebracht. Dadurch wurde nicht nur eine bedeutende Zeitersparnis erreicht, sondern auch große Verluste erspart, die beim Eindampfen im Vakuum der leicht zersetzlichen Ammoniumfluorsulfonatlösung nicht umgangen werden können.

Zur Darstellung des Ammoniumfluorsulfonats wurden 42 g Ammoniumfluorid in 180 g rauchende Schwefelsäure von 70 % Anhydridgehalt unter guter Kühlung und fortwährendem Umrühren allmählich eingetragen. Dann wurde die Temperatur auf 100° erhöht, und, nachdem noch 78 g Ammoniumfluorid in kleinen Portionen zugegeben worden waren, auf 200° gesteigert und ungefähr zwei Stunden auf dieser belassen. Die halbfeste Masse ließ ich im Exsikkator erstarren. Dann wurde sie zerkleinert und mit 400 g Wasser, in dem gelöschter Kalk suspendiert worden war — aus 100 g gebranntem Kalk gewonnen —, geschüttelt. Dadurch wurden die überschüssige Flußsäure und Schwefelsäure gefällt und Ammoniak in großen Mengen in Freiheit gesetzt. Eine kleine Menge Kalk ging in Lösung. Diese konnte durch Einleiten von

Kohlendioxyd leicht gefällt werden, sodaß das Filtrat außer Ammoniumfluorsulfonat nur noch Ammoniak enthielt. Zur Ueberführung des Ammoniumfluorsulfonats in die Aminoäthylsulfaminsäure wurde die Lösung mit 200 g 50 %iger Aethylendiaminlösung versetzt. Dann wurde im Vakuum alles Ammoniak und der größte Teil des Wassers abdestilliert und die Lösung ungefähr drei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dabei entstanden neben der Aminoätyhlsulfaminsäure Ammoniak, das durch den Kühler entwich, fluorwasserstoffsaures Aethylendiamin und, infolge von hydrolytischer Zersetzung eines geringen Teiles des Fluorsulfonats, etwas Flußsäure und Schwefelsäure. Die letztere und die gesamte Flußsäure wurden durch 225 g Bariumhydroxyd in wässeriger Lösung gefällt. Dabei wurde das überschüssige Aethylendiamin in Freiheit gesetzt; ein Teil des Bariums ging in Lösung. Das Filtrat vom Bariumsulfat und Bariumfluorid wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand mehrere Male mit Wasser aufgenommen und wieder eingedampft, um alles überschüssige Aethylendiamin überzutreiben. Zum Schluß wurde die erstarrte Masse in Wasser gelöst, das Barium durch Ammoniumkarbonatlösung niedergeschlagen und das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Kristallisation der Aminoäthylsulfaminsäure eingedampft. Zur Reinigung wurde die Säure in Wasser gelöst und durch Alkohol wieder gefällt. Hierbei fiel sie in weißen Blättchen aus, die in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich waren. Beim Erhitzen auf 360° war sie noch nicht geschmolzen.

Die Ausbeute betrug 65 % der Theorie, berechnet auf Ammoniumfluorid.

Das überschüssige Aethylendiamin konnte aus der sehr verdünnten Lösung wiedergewonnen werden. Zu diesem Zwecke wurde durch Neutralisieren mit Salzsäure und Einengen der Lösung das Aethylendiaminchlorhydrat isoliert und aus diesem durch Alkali das Aethylendiamin in Freiheit gesetzt, um es im Vakuum abdestillieren zu können.

Analse.

0,1658 g Substanz 0,1033 g CO_2 und 0,0584 g H_2O
0,1124 g „ 19,1 ccm N (14°, 752 mm)
0,1985 g „ 0,3328 g Bariumsulfat

Für $NH_2 . CH_2 . CH_2 . NH . SO_3H$
Berechnet: C 17,13; H 5,71; N 19,99; S 23,03
Gefunden: C 16,99; H 5,84; N 19,80; S 22,88.

Darstellung der Aminoäthylsulfnitrosaminsäure.

$NH_2 . CH_2 . CH_2 . N . NO . SO_3H$.

2 g Aminoäthylsulfaminsäure und 1,1 g Natriumnitrit wurden in wenig Wasser gelöst und zu dieser Lösung unter guter Kühlung 15 cm 2n Schwefelsäure allmählich hinzugegeben. Hierbei schied sich ein farbloser schaumiger Niederschlag von $NH_2.CH_2.CH_2.N.NO.SO_3H$ ab, der aus warmem Wasser umkristallisiert werden konnte; er wurde in säulenförmigen Kristallen erhalten; die Verbindung ist sehr unbeständig. In wässeriger und alkoholischer Lösung zersetzte sie sich beim Kochen, auch methylalkoholische Kalilauge bewirkte die Abspaltung von Stickstoff. Besonders heftig verlief die Einwirkung von Mineralsäuren auf die Aminoäthylsulfnitrosaminsäure. Die Abspaltung von Stickstoff erfolgte hierbei quantitativ, wie ein besonderer Versuch zeigte.

Es wurden 0,1873 g Substanz unter Vorlegung eines Azotometers im CO_2-Strome mit ca. 20 ccm verdünnter Schwefelsäure zersetzt und 25,9 ccm N bei 17° und 766 mm erhalten, d. h. 16,18 % N statt 16,56 % der Theorie. In trockenem Zustande zersetzte sich die Substanz erst nach längerem Stehen, an warmen Tagen fast momentan unter heftigem Knall. Auch beim Reiben auf Ton erfolgte Explosion. Trotzdem ließ sich die Aminoäthylsulfnitrosaminsäure, nachdem sie auf Ton vorsichtig getrocknet worden war, analysieren. Auch für die Kohlenwasserstoffbestimmung wurde sie mit

viel feinem Kupferoxyd innig gemischt, damit explosionsartige Verbrennungserscheinungen vermieden wurden.

Analyse.

0,1996 g Substanz 0,1041 g CO_2
0,1996 g Substanz 0,0754 g H_2O
0,0950 g Substanz 20,2 ccm N (761 mm, 16°)
0,2431 g Substanz 0,3326 g $BaSO_4$

Für $N . NO . SO_3H . CH_2 . CH_2 . NH_2$
Berechnet: C 14,23; H 4,14; N 24,84; S 1897
Gefunden: C 14,11; H 4,20; N 24,88; S 18,79.

Ueberführung der Aminoäthylsulfnitrosaminsäure

I. In Oxäthylamin.

2 g Aminoäthylsulfaminsäure wurden, wie oben beschrieben, in Aminoäthylsulfnitrosaminsäure übergeführt. Das Rohprodukt wurde, um große Verluste zu vermeiden, nicht umkristallisiert, sondern nach der Trennung von der Mutterlauge auf Ton kurze Zeit getrocknet. Dann wurde es mit ca. 20 ccm Wasser auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine klare Lösung von Oxäthylaminsulfat entstanden war, was zwei bis drei Minuten in Anspruch nahm. Dabei wurde eine lebhafte Stickstoffentwicklung beobachtet. Wie schon in der Einleitung angegeben worden war, wurde die Base nicht rein dargestellt, sondern ich begnügte mich damit, sie als Pikrat und Pikrolonat zu identifizieren.

Oxäthylaminpikrat.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde die Schwefelsäure aus der wässerigen Lösung des Oxäthylaminsulfats durch Bariumkarbonatlösung gefällt und das Filtrat mit der nach vorhergehender Titration mit n/10 Salzsäure berechneten Menge Pikrinsäurelösung versetzt. Aus der eingeengten Lösung fiel das Oxäthylaminpikrat

aus, das aus heißem Alkohol in Form von gelben Blättchen kristallisierte, die den Angaben von Gabriel entsprechend, bei 159° schmolzen. Das Oxyäthylaminpikrat wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.

Analyse.

0,1792 g Substanz 29,6 ccm N (754 mm, 15°)
0,1581 g Substanz 0,1912 g CO_2
0,1581 g Substanz 0,0503 g H_2O

Für $NH_2 . CH_2 . CH_2 . OH . C_6H_3O_7N_3$
Berechnet: C 33,10; H 3,45; N 19,31
Gefunden: C 32,99; H 3,54; N 19,21.

Oxäthylaminpikrolonat.

Um das schwer lösliche Oxäthylaminpikrolonat gewinnen zu können, brauchte die Schwefelsäure aus der — bei der Zersetzung der Aminoäthylsulfnitrosaminsäure durch Wasser erhaltenen — Lösung nicht gefällt zu werden. Schüttelte man diese mit der erforderlichen Menge Pikrolonsäure, so fiel das Pikrolonat in gelben büschelförmigen Nadeln aus, die aus Alkohol umkristallisiert werden konnten. Sie schmolzen, ebenso wie die von Knorr dargestellten, unter Zersetzung und Schwarzfärbung bei rascher Erhitzung bei 225°. Für die Analyse wurden sie bei 100° getrocknet.

Analyse.

0,1427 g Substanz 0, 2306 g CO_2
0,1427 g Substanz 0,0599 g H_2O
0,1395 g Substanz 25,75 ccm N (768 mm, 20°)

Für $C_2H_7 . NO . C_{10}H_8N_4O_5$
Berechnet: C 44,31; H 4,62; N 21,54;
Gefunden: C 44,07; H,66; N 21,41.

II. In Aminoäthyläther.

Zur Ueberführung in Aminoäthyläther wurde die Aminoäthylsulfnitrosaminsäure — gewöhnlich ging ich von 2 g Aminoäthylsulfaminsäure aus — mit absolutem Alkohol am Rückflußkühler gekocht. Die aus mehreren Versuchen erhaltenen Lösungen wurden vereinigt und, zur Vertreibung des Alkohols, eingedampft. Es hinterblieb das Sulfat des Aminoäthyläthers. Um daraus die freie Base gewinnen zu können, wurde der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die Flüssigkeit alkalisch gemacht, der Aminoäthyläther in Freiheit gesetzt und mit Wasserdampf abgetrieben.

Pikrolonat des Aminoäthyläthers.

Das Destillat wurde dann mit einer wässerigen Lösung von Pikrolonsäure versetzt. Die erforderliche Menge war durch Titration eines aliquoten Teils der Lösung mit $n/_{10}$ Salzsäure festgestellt worden. Das Pikrolonat des Aminoäthyläthers scheidet sich in zitronengelben Säulen ab, die sich aus Alkohol umkristallisieren lassen und, wie Knorr angegeben hat, bei 204° unter Zersetzung und Schwarzfärbung schmelzen. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

Analyse.

0,1250g Substanz 0,2179 g CO_2
0,1250 g Substanz 0,0597 g H_2O
0,1034 g Substanz 17,7 ccm N (764 mm, 20°)

Für $C_4H_{11}NO \,.\, C_{10}H_8N_4O_5$
Berechnet: C 47,59; H 5,38; N 19,83
Gefunden: C 47,54; H 5,31; N 19,75.

Phenylthioharnstoff des Aminoäthyläthers.

Schüttelte man eine wässerige Lösung der Base mit Phenylsenföl, so vereinigten sich beide zu einer halbfesten Masse, die beim

längeren Verreiben auf Ton allmählich fest wurde. Der schließlich rückbleibende Rückstand konnte aus Alkohol umkristallisiert werden. Aus dieser Lösung wurde der Phenylthioharnstoff des Aminoäthyläthers in farblosen Prismen erhalten, die bei 112° schmelzen; die Substanz wurde für die Analyse im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse.

0,1735 g Substanz 0,3740 g CO_2
0,1735 g Substanz 0,1128 g H_2O
0,1637 g Substanz 17,47 ccm N (768 mm, 20°)

Für $C_6H_5NH.CS.NH.CH_2.CH_2.O.C_2H_5$
Berechnet: C 58,91; H 7,15; N 12,50
Gefunden: C 58,79; H 7,22; N 12,38.

III. In den Aminomethyläthyläther.

Die Zersetzung der Aminoäthylsulfnitrosaminsäure durch Methylalkohol lieferte, wie in der Einleitung erwähnt worden war, den Aminomethyläthyläther. Meist wurden wieder ca. 2 g der Aminoäthylsulfnitrosaminsäure angewandt, die mit ca. 10 ccm Methylalkohol bis zur Auflösung gekocht wurden. Aus der entstandenen Flüssigkeit wurde die wässerige Lösung des Aminomethyläthyläthers auf dieselbe Weise erhalten, wie bei seinem Homologen beschrieben worden war. Die wässerige Lösung der freien Base wurde mit Salzsäure eingedampft; es hinterblieb das salzsaure Salz in Kristallen, die rasch Wasser an der Luft anzogen. Wurden die Kristalle im Vakuum bei 100° getrocknet, so lieferten sie bei der Analyse Zahlen, welche auf das wasserfreie Chlorhydrat des Aminomethyläthyläthers stimmen.

Analyse.

0,1458 g Substanz 0,1722 g CO_2
0,1458 g Substanz 0,1185 g H_2O
0,1837 g Substanz 20,7 ccm N (764 mm, 23°)

Für $NH_2 . CH_2 . CH_2 . O . CH_3 . HCl$
Berechnet: C 32,30; H 8,97; N 12,56
Gefunden: C 32,21; H 9,03; N 12,71.

Zur Gewinnung des freien Aminomethyläthyläthers stellte ich mir nach der eben beschriebenen Methode dessen salzsaures Salz aus 20 g Aminoäthylsulfaminsäure dar. Dieses wurde dann in eine höchstkonzentrierte Kalilauge eingetragen, wobei sich der freie Aminomethyläthyläther als Oel abschied. Derselbe wurde von der Lauge getrennt und 24 Stunden über Bariumoxyd getrocknet. Nachdem der Aether von diesem abgegossen worden war, wurde er der Destillation unterworfen. Der Hauptmenge nach ging er bei 95° und 756,5 mm über. Der Aminomethyläthyläther stellt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, die alkalisch reagiert und starken Aminbasengeruch zeigt. Er löst sich in Wasser und Alkohol in jedem Verhältnis.

Analyse.
0,2353 g Substanz 37,59 ccm N (19°, 754 mm)
Für $NH_2 . CH_2 . CH_2 . O . CH_3$
Berechnet: N 18,67;
Gefunden: N 18,28.

Das Pikrolonat kristallisiert aus Alkohol in gelben büschelförmigen Nadeln, die bei schneller Erhitzung unter Zersetzung und Schwarzfärbung bei 235° schmelzen. Für die Analyse wurde das Salz bei 100° getrocknet.

Analyse.
0,1544 g Substanz 0,2601 g CO_2
0,1544 g Substanz 0,0721 g H_2O
0,1305 g Substanz 23,65 ccm N (767 mm, 23°)
Für $C_3H_9 . NO . C_{10}H_8N_4 . O_5$
Berechnet: C 46,02; H 5,19; N 20,65
Gefunden: C 45,93; H 5,19; N 20,75.

Harnstoff des Aminomethyläthyläthers.

Versetzte ich eine wässerige Lösung von Kaliumcyanat mit der Lösung des Chlorhydrats der Base, so entstand der Harnstoff des Aminomethyläthyläthers, doch gelangte er seiner Leichtlöslichkeit wegen nicht direkt zur Abscheidung. Daher wurde die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, wobei der Harnstoff in Lösung ging, während Kaliumchlorid und Kaliumkarbonat ungelöst zurückblieben. Nach dem Vertreiben des Alkohols hinterblieb ein Syrup, der mit Aether angerieben, bei Zimmertemperatur zu einer farblosen Kristallmasse erstarrte. Diese löst sich leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether. Sie sintert bei 61° und schmilzt bei 63°. Zur Reinigung wurde sie mit Alkohol aufgenommen und durch Aether gefällt und zur Analyse an der Luft getrocknet.

Analyse.

0,1813 g Substanz 0,2699 g CO_2
0,1813 g Substanz 0,1402 g H_2O
0,1507 g Substanz 31,1 ccm N (765 mm, 20°)

Für $NH_2 . CO . NH . C_2H_4 . O . CH_3$
Berechnet: C 40,68; H 8,47; N 23,73
Gefunden: C 40,60; H 8,59; N 23,88.

Phenylharnstoff des Aminomethyläthyläthers.

Er wurde als halbfeste Masse erhalten durch Schütteln der wässerigen Lösung der Base mit Phenylisocyanat. In Alkohol, Aether, Benzol ist er leicht löslich, in Wasser schwer löslich. Gereinigt wurde er durch Lösen in Alkohol und Ausspritzen mit Wasser. Er kristallisiert in strahligen Kristallen, die bei 94,5° schmelzen. Zur Analyse wurde er im Exsikkator getrocknet.

Analyse.

0,1497 g Substanz 0,3385 g CO_2
0,1497 g Substanz 0,0982 g H_2O
0,1647 g Substanz 20,9 ccm N (764 mm, 23°)

Für $C_6H_5 . NH . CO . NH . CH_2 . CH_2 . O . CH_3$
Berechnet: C 61,86; H 7,22; N 14,43
Gefunden: C 61,67; H 7,29; N 14,31.

Phenylthioharnstoff des Aminomethyläthyläthers.

Mit Phenylsenföl reagierte die wässerige Lösung der Base unter Bildung einer farblosen amorphen Masse, des Phenylthioharnstoffs. Er ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, schwer löslich in Wasser. Aus Alkohol kristallisiert er in farblosen Prismen, die bei 134,5° schmelzen. Zur Analyse wurde er im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse.

0,1607 g Substanz 0,3363 g CO_2
0,1607 g Substanz 0,0974 g H_2O
0,1259 g Substanz 14,87 ccm N (766 mm, 22°)

Für $C_6H_5 . NH . CS . NH . CH_2 . CH_2 . O . CH_3$
Berechnet: C 57,12; H 6,66; N 13,33
Gefunden: C 57,08; H 6,73; N 13,42.

IV. In Aminopropyläthyläther.

Wie in der Einleitung erwähnt worden war, wurde der Aminopropyläthyläther durch Kochen der Aminoäthylsulfnitrosaminsäure mit Propylalkohol dargestellt. Die wässerige Lösung der freien Base wurde auf dieselbe Weise wie diejenigen der niederen Homologen erhalten. Ich verzichtete darauf, den Aminopropyläthyläther wasserfrei darzustellen und analysierte ihn in der Form seines Pikrolonats und Phenylthioharnstoffs.

Das Pikrolonat kristallisiert aus Alkohol in gelben prismatischen Kristallen, die bei schneller Erhitzung bei 188° schmelzen. Steigert man die Temperatur allmählich, so liegt der Schmelzpunkt schon bei 183°. Das Salz wurde für die Analyse bei 100° getrocknet.

Analyse.

0,1449 g Substanz 0,2601 g CO_2
0,1449 g Substanz 0,0757 g H_2O
0,1249 g Substanz 21,0 ccm N (762 mm, 23°)

Für $C_5H_{13}NO \cdot C_{10}H_8N_4O_5$
Berechnet: C 49,05; H 5,72; N 19,07
Gefunden: C 48,95; H 5,81; N 19,12.

Der Phenylthioharnstoff wurde erhalten durch Schütteln der wässerigen Lösung der Base mit Phenylsenföl. Er ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, schwer löslich in Wasser. Aus Alkohol kristallisiert er in prismatischen Kristallen, die bei 97,5° schmelzen. Bevor ich ihn analysierte, wurde er im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse.

0,1597 g Substanz 0,3535 g CO_2
0,1597 g Substanz 0,1093 g H_2O
0,1113 g Substanz 11,2 ccmm N (753 mm, 18°)

Für $C_6H_5NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_3H_7$
Berechnet: C 60,50; H 7,56; N 11,76
Gefunden: C 60,37; H 7,60; N 11,53.

V. Einwirkung einer wässerigen Lösung von Phenol auf die Aminoäthylsulfnitrosaminsäure.

Wurde die Aminoäthylsulfnitrosaminsäure mit Phenol in wässeriger Lösung auf dem Wasserbade erhitzt, so verlief die Umsetzung sehr stürmisch und war nach ganz kurzer Zeit beendet.

Dann wurde die stark gebräunte Lösung abgekühlt, mit Essigsäure versetzt und mit Aether mehrmals ausgeschüttelt, um alles überschüssige Phenol zu entfernen. Die wässerige Schicht wurde von der ätherischen getrennt und auf dem Wasserbade eingeengt. Aus dem zurückbleibenden Syrup kristallisierte die β-Amidoäthylschwefelsäure in wasserklaren Rhomboedern aus, die, wie Gabriel angegeben hatte, bei 230° sinterten. Durch Trocknen der Substanz bei 100° wurde Gewichtskonstanz erreicht.

Analyse.

0,2026 g Substanz 0,1251 g CO_2
0,2026 g Substanz 0,0882 g H_2O
0,1910 g Substanz 16,05 ccm N (759 mm, 16°)
0,1875 g Substanz 0,3086 g $BaSO_4$

Für $NH_2 . CH_2 . CH_2 . O . SO_3 . H$
Berechnet: C 17,01; H 4,96; N 9,93; S 22,73
Gefunden: C 16,84; H 4,84; N 9,79; S 22,56.

Ueberführung der Aminoäthylsulfnitrosaminsäure VI. in Chloräthylamin.

Die Aminoäthylsulfnitrosaminsäure — wieder wurden 2 g Aminoäthylsulfaminsäure angewandt — wurde, um die Reaktion abzuschwächen, allmählich und unter guter Kühlung in ca. 20 ccm konzentrierte Salzsäure eingetragen. Nachdem die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft worden war, kristallisierte aus dem Syrup beim Erkalten im Exsikkator das Sulfat des Chloräthylamins aus, das leicht löslich in Wasser und in Alkohol ist. Durch Ausziehen der hygroskopischen Kristallmasse mit absolutem Alkohol wurde es gereinigt. Durch Trocknen bei 100° im Vakuum konnte das Salz zum konstanten Gewicht gebracht werden. Ein so behandeltes Präparat gab bei der Analyse Zahlen, welche auf wasserfreies Chloräthylaminsulfat stimmen.

Analyse.

0,1518 g Substanz 0,1032 g CO_2
0,1518 g Substanz 0,0756 g H_2O
0,1453 g Substanz 13,45 ccm N (761 mm, 20°)
0,1241 g Substanz 0,1373 g AgCl
0,2142 g Substanz 0,1961 g $BaSO_4$

Für $(NH_2 . CH_2 . CH_2 . Cl)_2H_2SO_4$
Berechnet: C 18,68; H 5,45; N 10,89; Cl 27,59; S 12,48
Gefunden: C 18,54; H 5,53; N 10,65; Cl 27,37; S 12,58

VII. In Bromäthylamin.

Die Einwirkung von Säuren auf die Aminoäthylsulfnitrosaminsäure ist, wie schon erwähnt, eine äußerst stürmische, insbesondere ist das bei Anwendung von Bromwasserstoffsäure der Fall. Wurde die getrocknete Substanz mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure bei Zimmertemperatur übergossen, so trat augenblicklich eine so starke Erwärmung ein, daß Explosion erfolgte. Diese Wirkung war so heftig, daß alle Glasgefäße, die sich in der Nähe befanden, zertrümmert wurden. Aus diesem Grunde mußte sehr vorsichtig zu Werke gegangen werden. Die Säure wurde durch eine Kältemischung gekühlt und die Amidoäthylsulfnitrosaminsäure in möglichst kleinen Portionen eingetragen. Nachdem dann die überschüssige Bromwasserstoffsäure im Vakuum zum größten Teile abdestilliert worden war, wurde der Rückstand mit Wasser aufgenommen und aus dieser Lösung die bei der Zersetzung entstandene Schwefelsäure durch Brombarium gefällt. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen und der Alkohol abdestilliert. Der zurückgebliebene Syrup erstarrte beim Erkalten im Exsikkator zu einer hygroskopischen Kristallmasse, dem Bromhydrat des Bromäthylamins, das ich nicht analysierte. Statt dessen führte ich es durch Fällen seiner wässerigen Lösung mit einer kaltgesättigten Natriumpikratlösung in das Brom-

äthylaminpikrat über. Dieses Salz kristallisiert aus Wasser in gelben Säulen, die nach dem Trocknen bei 100° im Vakuum bei ca. 130° schmelzen, und, über Schwefelsäure getrocknet, in Uebereinstimmung mit den Angaben Gabriels die Formel:

$$C_2H_4 . Br . NH_2 . C_6H_2 . (NO_2)_3 . OH + \frac{1}{2} H_2O.$$

besitzen.

Analyse.

0,0986 g Substanz 13,1 ccm N (763 mm, 16°)

Für $C_2H_4 . Br . NH_2 . C_6 . H_2(NO_2)_3OH + \frac{1}{2} H_2O$

Berechnet: 15,47

Gefunden: 15,58.

VIII. In Fluoräthylamin.

Die Umsetzung der Amidoäthylsulfnitrosaminsäure mit Flußsäure ist ganz analog derjenigen mit den anderen Halogenwasserstoffsäuren. Auch hier verfuhr ich so, daß ich die Aminoäthylsulfnitrosaminsäure unter guter Kühlung in kleinen Portionen in ca. 40% ige Flußsäure im Platingefäß eintrug. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Rückstand alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert, um das Aminoäthylfluorid überzutreiben. Wie in der Einleitung erwähnt worden war, haftet das Fluor, im Gegensatz zu den anderen Halogenen, so fest an der Alkylgruppe, sodaß diese Operation durchgeführt werden konnte, ohne daß man eine Zersetzung befürchten mußte. Aus dem Destillat wurden durch Neutralisieren mit Chlorwasserstoff- resp. Bromwasserstoff- oder Salpetersäure das Chlorhydrat, Bromhydrat und Nitrat dargestellt. Die erwähnten Salze sind alle hygroskopisch und sehr leicht löslich sowohl in Wasser wie in Alkohol. Zur Gewichtskonstanz zum Zwecke der Analyse konnten sie gebracht werden durch Trocknen bei 78° im Vakuum.

Analysen.

Das Bromhydrat des Aminoäthylfluorids

0,1881 g Substanz 0,1139 g CO_2

0,1881 g Substanz 0,0837 g H_2O

0,1872 g Substanz 15,7 ccm N (752 mm, 14°)

0,2518 g Substanz 0,3278 g AgBr

0,9832 g Substanz 0,2618 g CaF_2, 0,4554 g $CaSO_4$

Für $F.CH_2.CH_2.NH_2.HBr$

Berechnet: C 16,67; H 4,86; N 9,77; Br 55,53; F 13,20

Gefunden: C 16,51; H 4,94; N 9,94; Br 55,40; F 12,94

Die Fluorbestimmung wurde folgendermaßen ausgeführt:

0,9832 g vollkommen trockenes Fluoräthylaminbromhydrat wurden in einem Wägeröhrchen abgewogen und mit diesem in ein Kölbchen gebracht, das mit einer Mischung von 30 g gepulvertem Kaliumbichromat und Glaspulver beschickt worden war. Dann wurden allmählich 150 ccm konzentrierte Schwefelsäure durch einen Tropftrichter hinzugegeben. Das hierbei sich schon in der Kälte bildende Siliciumtetrafluorid und Brom wurden in Ammoniakwasser aufgefangen. Als die Gasentwicklung nachgelassen hatte, wurde mit einer ganz kleinen Flamme erwärmt, und zwar solange, bis keine Blasenbildung — herrührend von Siliciumtetrafluorid — in dem Zersetzungskolben mehr zu erkennen war. Diese Operation dauerte zwei bis drei Stunden. Dann wurde ein paar Minuten stärker erhitzt und gleichzeitig Luft durch den Apparat gesaugt, um die letzten Spuren von Siliciumtetrafluorid in die Ammoniakflüssigkeit überzuführen.

Zur Fällung der Hauptmenge der Kieselsäure wurde die Lösung dann mit Ammoniumkarbonat versetzt. Dann wurde sie auf ca. 40° erhitzt, längere Zeit dabei erhalten und schließlich über Nacht stehen gelassen. Der flockige Niederschlag wurde abfiltriert und mit ammonkarbonathaltigem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat, welches nur noch Spuren von Kieselsäure enthielt, wurde mit

einigen Kubikzentimetern Sodalösung versetzt und auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft. Da sich das Ammoniumkarbonat hierbei unter Entwicklung von Kohlendioxyd zersetzte und die Flüssigkeit daher stark aufbrauste, wurde die Schale anfangs mit einem Uhrglas bedeckt. Der Rückstand wurde mit Wasser verdünnt und, nach Zugabe von einigen Tropfen Phenolphtalein, mit Salzsäure versetzt, bis die Lösung sich gerade entfärbte. Dann wurde sie zum Sieden erhitzt und die dabei wieder auftretende Rotfärbung nach dem Erkalten durch Zusatz von Salzsäure aufgehoben. Das Erhitzen und das Neutralisieren durch Salzsäure wurde so oft wiederholt, bis 1—1,5 ccm 2n Salzsäure die Lösung gerade entfärbten. Um die letzten Spuren von Kieselsäure zu entfernen, wurde die Lösung nach Berzelius mit ammoniakalischer Zinkoxydlösung versetzt und solange gekocht, bis das Ammoniak vollkommen verdampft war. Der dabei entstandene Niederschlag von Zinksilikat und Zinkoxyd wurde abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und das mit dem Waschwasser vereinigte Filtrat zum Sieden erhitzt und mit Calciumchloridlösung — es wurde ca. 1 g festes Salz verwendet — versetzt. Der aus Calciumfluorid und Calciumkarbonat bestehende Niederschlag wurde abfiltriert, mit heißem Wasser vollständig ausgewaschen, mit dem Filter verascht und geglüht, um das Calciumfluorid in leichter filtrierbarer Form zu erhalten. Nachdem die Masse erkaltet war, wurde durch verdünnte Essigsäure in geringem Ueberschusse das Calciumkarbonat in Lösung gebracht, während das Fluorid nicht angegriffen wurde, und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit wenig Wasser aufgenommen, filtriert, ausgewaschen, mit dem Filter verascht und schwach geglüht. Nach dem Wägen wurde das Calciumfluorid mit wenig überschüssiger Schwefelsäure abgeraucht, schwach geglüht und als Calciumsulfat gewogen. Die bei letzterer Operation entweichende Flußsäure wurde noch dadurch besonders nachgewiesen, daß man die Dämpfe auf eine Glasplatte wirken ließ, die dadurch stark angeätzt wurde.

Das Chlorhydrat des Aminoäthylfluorids.

0,1601 g Substanz 0,1411 g CO_2
0,1601 g Substanz 0,1022 g H_2O
0,1597 g Substanz 20,0 ccm N (762 mm, 24°)
0,2239 g Substanz 0,3214 g AgCl

Für $F.CH_2.CH_2.NH_2.HCl$
Berechnet: C 24,13; H 7,04; N 14,08; Cl 35,65;
Gefunden: C 24,04; H 7,10; N 14,16; Cl 35,51.

Nitrat des Aminoäthylfluorids.

0,1530 g Substanz 29,9 ccm N (753 mm, 16°)

Für $F.CH_2.CH_2.NH_2.HNO_3$
Berechnet: N 22,22;
Gefunden: N 22,38.

Pikrolonat des Aminoäthylfluorids.

Es kristallisiert in gelben Nadeln, die bei 239° schmelzen. Es ist löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Zur Analyse wurde es bei 100° getrocknet.

Analyse.

0,1926 g Substanz 0,3134 g CO_2
0,1926 g Substanz 0,0755 g H_2O
0,1363 g Substanz 25,25 ccm N (733 mm, 18°)

Für $F.CH_2.CH_2.NH_2.C_{10}H_8N_4O_5$
Berechnet: C 44,04; H 4,28; N 21,41;
Gefunden: C 44,23; H 4,36; N 21,29.

Das aus seinen Salzen in Freiheit gesetzte Fluoräthylamin riecht stark ammoniakalisch und ist sehr flüchtig.

Eine genauere Untersuchung der Flüchtigkeit ergab folgendes Resultat:

0,4412 g bei 78,3° im Vakuum getrocknetes salzsaures Amino-

äthylfluorid wurden mit 0,5 g Aetznatron versetzt und mit einem ziemlich kräftigen Dampfstrom destilliert. Die nach den ersten fünf Minuten übergegangene Menge der Base erforderte zur Neutralisation 37,9 ccm $n/_{10}$ Salzsäure, die nach weiteren fünf Minuten übergegangene Menge 5,1 ccm. Wurde zum Schluß noch zehn Minuten lang Wasserdampf eingeleitet, so wurde eine wässerige Lösung erhalten, die nur 1,3 ccm $n/_{10}$ Salzsäure brauchte, um neutral zu werden. Im ganzen waren 44,3 ccm $n/_{10}$ Salzsäure verwendet worden, also 161,5 mg Salzsäure gegen 161,8 mg (theoretischer Wert).

Daraus ergibt sich, daß in den ersten fünf Minuten die Base so gut wie quantitativ übergeht.

Die vorliegende Arbeit wurde im I. Chemischen Institut der Universität Berlin in der Zeit vom Februar 1917 bis Juni 1918 ausgeführt.

Herr Professor Dr. Wilhelm Traube hat mir die Anregung zu dieser Arbeit gegeben und mich auch bei ihrer Ausführung auf das liebenswürdigste unterstützt. Ich fühle mich daher verpflichtet, ihm, unter dessen Leitung ich die Arbeit vollendet habe, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für seine große Mühe und sein liebenswürdiges Entgegenkommen auszusprechen.

Auch Seiner Exzellenz Herrn Geheimrat Professor Dr. Emil Fischer möchte ich an dieser Stelle für das mir bezeugte Wohlwollen bestens danken.

Lebenslauf

Am 13. Juli 1892 wurde ich, Elisabeth Peiser, zu Berlin geboren als Tochter des Kaufmanns Norbert Peiser und seiner Ehefrau Meta geb. Machol. Ich bekenne mich zum mosaischen Glauben.

Von meinem 8. bis 16. Lebensjahre besuchte ich eine Privatschule. Nach einjähriger Vorbereitung wurde ich Michaelis 1908 in die Städtische Studienanstalt aufgenommen, die ich Michaelis 1913 mit dem Reifezeugnis verließ.

Meine ganze Studienzeit verbrachte ich in Berlin. Zuerst wandte ich mich dem Studium der Mathematik und Naturwissenschaft zu. Die praktischen Uebungen im I. Chemischen Universitäts-Laboratorium nahm ich im Wintersemester 1914 auf, betrieb die Chemie damals aber nur als Nebenfach. Erst im Winter 1915 ging ich ganz zur Chemie über. Im Sommer 1916 legte ich den anorganischen Teil, Anfang des Wintersemesters den organischen Teil der Verbandsprüfung ab.

Während meines Studiums habe ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren besucht: Blasius, Diehls, Fischer, Frischeisen-Köhler, Frobenius, Gabriel, Knoblauch, Knopp, Lampe, Planck, Pringsheim, Riehl, Rubens, Stumpf, Traube, Wehnelt, Wichelhaus.